

укрупняется и претерпевает структурные изменения, имеющие нелинейный характер (табл. 3). Так, молекулярная масса средней молекулы асфальтенов А120 увеличилась на 360 а.е.м., а число структурных блоков увеличилось в 2 раза (4,0). При этом доля атомов углерода А120 в ароматических и алкильных фрагментах снизилась на ~3 % и ~5 % соответственно. Возможно это связано с тем, что при разрушении сольватной оболочки (с учетом деструкции наиболее слабых связей), входящие в ее состав ароматические и парафиновые соединения частично встроились в структуру асфальтеновых молекул, несмотря на то, что основная их часть была удалена из реакционной зоны.

Таблица 3

Изменение структурно-групповых характеристик асфальтенов в процессе термолитиза

Образец	Молекулярная масса, а.е.м.	Число структурных блоков (ma), ед.	Распределение атомов углерода, % отн.		
			fa	fn	fp
A0	1600 ± 30	2,1	44,6	45,4	10,0
A120	1960 ± 30	4,0	41,4	53,9	4,7
A230	1980 ± 30	4,4	47,9	49,0	3,1

Асфальтены А230 подверглись незначительному увеличению молекулярной массы и числа структурных блоков средней молекулы: на 20 а.е.м. и 0,4 ед. соответственно. Однако, за счет реакций распада нафтеновых структур и алкильных цепей значения fn и fp снизились суммарно на 6,5 %, в связи с чем усредненная молекула асфальтенов А230 представляет собой более конденсированную нафтоароматическую систему с коротким алкильным обрамлением. В продуктах термолитиза при 370 °С асфальтенов не обнаружено. Степень их конверсии при данной температуре составила 100 %.

Литература

1. Ancheyta H. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum.: CRC. Taylor & Francis Group. – 2013. – 524 p.
2. Golovko A.K., Kamyatov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan–Pechora petroliferous basin // Russian Geology and Geophysics. – 2012. – Т. 53. – №12. – P. 1374-1381.
3. Grin'ko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – №1. – P. 42-47.
4. Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Shmel'kova O.I., Vinogradova N.Y. Technology of Synthetic Oil Production from Heavy Oil Stock and Solid Fuels // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2015. – V. 51. – №4. – P. 422-429.
5. Rueda-Velasquez R.I., Freund H., Qian K., Olmstead W.N., Gray M.R. Characterization of Asphaltene Building Blocks by Cracking under Favorable Hydrogenation Conditions // Energy Fuels. – 2013. – V. 27. – P. 1817-1829.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ РЕНИЕМ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ZSM-5

О.Д. Кошкина^{1,2}, Л.М. Величина², Л.П. Госсен¹

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.М. Величина²

**¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия**

**²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия**

Рений, наряду с никелем, ванадием, железом и платиной, относится к переходным металлам с не полностью занятой d-оболочкой, благодаря чему таким металлам характерны каталитические свойства. Рений в соединениях проявляет степень окисления от -1 до +7, образуя при этом различные по составу и свойствам вещества. Семивалентные соединения рения являются самыми устойчивыми из них. Металлический рений, а также многие его сплавы и соединения (окислы, сульфиды, перренаты) являются катализаторами различных процессов: окисления аммиака и метана, превращения этилена в этан, получения альдегидов и кетонов из спиртов, крекинга нефти. Являясь активным дегидрирующим агентом, рений ускоряет реакции отрыва и переноса протона в молекулах углеводородного сырья, что активно используется для применения его в катализаторах нефтепереработки. Добавление рения к платиносодержащим катализаторам увеличивает их срок службы за счёт того, что рений не реагирует с газами и коксом, образующимися в результате реакции при высоких температурах, в то время как платиновый катализатор быстро закоксуется. Применение платино-рениевых катализаторов в промышленности позволило увеличить производительность установок нефтепереработки, повысить выход фракций бензина, снизить затраты на катализаторы путем замены большей части платины рением [1-3].

Целью настоящей работы было изучение влияния рения на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции нефти.

Для проведения исследований методом гидротермального синтеза был получен цеолит структурного типа ZSM-5 и на его основе сухим механическим смешением с перренатом аммония NH_4ReO_4 приготовлен катализатор Re-ZSM-5. Содержание рения в образце составило 0,5% масс.

Результаты исследования каталитической активности исходного и модифицированного цеолитов представлены в таблице.

Таблица 1

**Влияние температуры процесса и модифицирования цеолита на состав продуктов превращения
прямогонной бензиновой фракции нефти**

Продукты, % масс.	Сырьё	Температура процесса, °C			
		320	340	360	380
ZSM-5					
Газообразные:					
Н-алканы C ₁ -C ₅		72,9	71,3	71,9	72,1
Изоалканы C ₄ -C ₅		25,4	25,6	25,9	24,8
Алкены C ₂ -C ₄		1,5	1,6	1,7	3,2
Жидкие:					
Н-алканы C ₃ -C ₁₄	24,7	14,5	14,2	6,4	6,2
Изоалканы C ₄ -C ₁₁	30,3	36,6	35,6	33,0	32,1
Алкены C ₄ -C ₁₀	-	3,6	3,8	4,0	3,8
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀	37,0	27,6	27,4	28,6	28,5
Ароматические углеводороды C ₆ -C ₁₂	8,0	17,7	19,0	28,0	29,4
Октановое число (ИМ)	70	88	88	92	92
Выход катализата, %	-	80	74	70	69
Re-ZSM-5					
Газообразные:					
Н-алканы C ₁ -C ₅		63,3	64,2	65,5	67,5
Изоалканы C ₄ -C ₅		28,5	27,7	27,1	26,6
Алкены C ₂ -C ₄		2,8	2,9	3,1	3,1
Жидкие:					
Н-алканы C ₃ -C ₁₄		13,5	13,7	12,5	11,3
Изоалканы C ₄ -C ₁₁		36,2	36,7	34,2	31,8
Алкены C ₄ -C ₁₀		3,5	3,5	3,7	3,6
Циклоалканы C ₅ -C ₁₀		31,5	28,5	24,4	23,8
Ароматические углеводороды C ₆ -C ₁₂		15,3	17,6	25,2	29,5
Октановое число (ИМ)		83	87	89	90
Выход катализата, %		98	90	81	84

В составе прямогонной бензиновой фракции нефти (н.к.-155°C) наибольшая доля углеводородов приходится на циклоалканы $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ (37% масс.), далее по убыванию следуют изоалканы $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ (30% масс.), н-алканы $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ (25% масс.) и арены $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ (8% масс.). Благодаря большому содержанию таких высокооктановых компонентов, как цикло- и изоалканы, прямогонный бензин имеет довольно высокое октановое число, составляющее 70 пунктов (таблица).

В таблице приведен структурно-групповой состав продуктов процесса превращения прямогонного бензина на немодифицированном цеолите ZSM-5 и ренийсодержащем образце Re-ZSM-5 при температурах реакции 320-380°C и объёмной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Газообразные продукты на обоих катализаторах представлены, в основном, н-алканами $\text{C}_1\text{-C}_5$. Далее по степени убывания в газах находятся изоалканы, а также в процессе переработки прямогонного бензина образуется до ~3% масс. непредельных газообразных углеводородов. Образующиеся газы также являются ценным химическим сырьем и могут быть переработаны на модифицированных цеолитных катализаторах типа пентасил в высокостребованные вещества.

Полученные катализаты состоят из нормальных алканов с длиной цепи от 3 до 14 атомов углерода, циклоалканов $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ и небольшого количества алкенов $\text{C}_4\text{-C}_{10}$. Важно отметить, что суммарная концентрация ароматических углеводородов в катализатах не превышает 30% масс., а доля наиболее канцерогенного из аренов – бензола, составляет 0,6% масс., что соответствует требованиям действующего ГОСТ на моторное топливо [4].

Увеличение температуры реакции с 320 до 380°C способствует уменьшению концентрации нормальных алканов в катализатах, полученных на ZSM-5 и Re-ZSM-5, что свидетельствует об увеличении скоростей реакций их превращения в углеводороды других классов, доля которых в бензинах возрастает. Получению наибольших количеств изоалканов $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ в катализатах способствует проведение реакции при температурах 320-340°C, на всех катализаторах их выход доходит примерно до 37% масс. В данном случае наглядно проявляется молекулярно-

ситовой эффект цеолита типа пентасил, который, благодаря своему строению, не затрагивает изоструктуры, входящие в состав прямогонного бензина, а воздействует только на низкооктановые составляющие сырья – н-алканы. Повышение температуры реакции до 380°C для всех образцов вызывает незначительное уменьшение концентрации изоалканов в катализатах.

Выход алкенов на обоих катализаторах отличается незначительно. Повышение температуры реакции способствует небольшому увеличению концентрации ненасыщенных углеводородов из-за интенсификации реакции отрыва и переноса углеводородных молекул.

На исходном цеолите выход циклоалканов C_5 - C_{10} мало зависит от температуры процесса и варьируется в пределах 27-29% масс. Модифицирование ZSM-5 рением вызывает рост образования циклических алканов при 320°C до 31,5% масс. Для ренийсодержащего цеолита, в отличие от исходного пентасила, характерно довольно значительное уменьшение доли циклоалканов в бензинах с увеличением температуры процесса благодаря повышенной дегидрирующей способности Re-ZSM-5.

Выход аренов C_6 - C_{12} при начальной температуре процесса 320°C самый большой на исходном цеолите, он составляет ~18% масс., при тех же условиях на модифицированном образце образуется ~15% масс. ароматических углеводородов. Повышение температуры процесса для исходного и модифицированного катализаторов вызывает ускорение реакций ароматизации, причем наиболее интенсивно эти реакции происходят на ZSM-5. При температуре 380°C доля аренов в бензинах, полученных с использованием обоих катализаторов, одинакова.

Кроме состава полученных бензинов, важной характеристикой катализаторов являются их октановые числа. При температурах реакции 320-340°C на исходном образце образуются бензины с октановыми числами 88, повышение температуры до 360-380°C способствует увеличению доли высокооктановых углеводородов в продуктах реакции и, соответственно, увеличению октановых чисел до 92 пунктов. Октановые числа бензинов, полученных на Re-ZSM-5, немного ниже соответствующих данных для немодифицированного образца.

При модифицировании рением значительно повышается выход высокооктановых бензинов: при 320°C разница в количестве образовавшегося жидкого продукта составляет 18%, затем она несколько нивелируется с повышением температуры процесса, но даже при 380°C количество бензина на Re-ZSM-5 превышает количество бензина на ZSM-5 на 15%.

Таким образом, методом сухого механического смешения, не дающим экологически вредных стоков, на основе цеолита типа пентасил с перренатом аммония получен металлсодержащий катализатор. Проведенные исследования показали, что использование Re-ZSM-5 в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти позволило немного уменьшить концентрацию аренов в катализатах и значительно повысить выход жидких продуктов реакции. Получению наибольших количеств высокооктановых бензинов на ZSM-5 и Re-ZSM-5 способствует проведение реакции при температурах 320-360°C.

Литература

1. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы: химия и технология / Под ред. Коровина С.С. – Учебник для вузов. В 3-х книгах. - М.: МИСИС, 2003. – Т. 3. – 440 с.
2. Крылов В.А., Ходяшев Н.Б., Подвинцев И.Б., Болотова Е.С., Чиркова Н.А. Влияние характера коксовых отложений на показатели работы платино-ренийового катализатора риформинга // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 5. – С. 14-18.
3. Ряшенцева М.А. Рений и его использование в катализе // Катализ в промышленности. – 2005. – № 3. – С. 11-22.
4. Топлива моторные. Бензин неэтилированный / ГОСТ 32513-2013. – Дата введения 01.01.2015, Дата последнего изменения 18.10.2016.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СШИВАЮЩИХ АГЕНОВ

Н.О. Кухленкова, Н.А. Байкова

Научный руководитель профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время оборудование для добычи нефти подвержено агрессивным условиям многофакторного эксплуатационного воздействия (температура, давление и т.д.). По существующим данным о конструкциях кабелей для нефтепогружных электронасосов, можно сделать вывод, что существует пустующая ниша для кабелей с температурой эксплуатации от 90 до 120°C, работоспособных в скважинах с высоким содержанием газов (более 50 м³/т нефти) и высокоагрессивной многофазовой средой[2]. На данный продукт существует устойчивый спрос нефтедобывающих организаций, однако из-за отсутствия таких кабелей, вместо них эксплуатируют кабели, не отвечающие данным условиям.

Для изготовления нефтепогружных кабелей для работы в более жестких условиях в известной мере отвечает использование композиций на основе полиолефинов со сшитой структурой. В качестве сшивающих агентов используют полифункциональные кремнийорганические соединения. Введение в молекулу мономера других функциональных групп позволяет изменять его характеристики. При введении в норборненовую структуру фрагментов с силоксановыми функциональными группами, возникает возможность получения полимера с реакционноспособными силоксановыми группами, который при дальнейшей сшивке может образовать